

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61221282  
PUBLICATION DATE : 01-10-86

APPLICATION DATE : 28-03-85  
APPLICATION NUMBER : 60061904

APPLICANT : NISSAN FUERO YUKI KAGAKU KK;

INVENTOR : NAKANISHI SUKEJI;

INT.CL. : C09K 3/16 C08K 5/54 C09D 5/14 C09K 3/00

TITLE : PREVENTION OF SURFACE CONTAMINATION

ABSTRACT : PURPOSE: To prevent surface contamination of molded product caused by dust and oily components, by applying uniformly a solvent solution of alkyl silicate containing a specified trace amount of Si to the surface of molded product, followed by drying.

CONSTITUTION: A solvent solution of 2-18C alkyl silicate having an Si content of 0.05~0.0003wt% is applied uniformly to the surface of molded product consisting of thermoplastic resin, thermosetting resin, metal and inorganic material, followed by drying. Formed alkyl silicate film prevents surface contamination due to dust and oily components, etc. The alkyl group of the alkyl silicate should pref. be a secondary alkyl group. When two or more alkyl silicates are used, at least one of them should pref. have a secondary alkyl group. The treatment is done by coating or interweaving.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

## ⑰ 公開特許公報 (A) 昭61-221282

⑯ Int.CI. <sup>1</sup>	識別記号	府内整理番号	⑮ 公開 昭和61年(1986)10月1日
C 09 K 3/16	109	6683-4H	
C 08 K 5/54		6847-4J	
C 09 D 5/14		6516-4J	
C 09 K 3/00	112	6683-4H	審査請求 未請求 発明の数 2 (全 7 頁)

⑯ 発明の名称 表面汚れ防止法

⑰ 特願 昭60-61904

⑰ 出願 昭60(1985)3月28日

⑯ 発明者 中西 資治 加須市南篠崎1丁目11番地3号 日産フェロ有機化学株式会社埼玉工場内

⑰ 出願人 日産フェロ有機化学株式会社 東京都中央区日本橋本町1丁目2番地2号

## 明細書

## 1. 発明の名称

表面汚れ防止法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 成形品の表面に S1 含有量が 0.05~0.0005 重量部であるように溶剤で希釈した、炭素数 2~18 のアルキルシリケートを均一に塗布し、その後に乾燥することを特徴とする成形品の表面汚れ防止法。
- (2) アルキルシリケートのアルキル基が第 2 アルキル基である事を特徴とする特許請求の範囲第 1 項の表面汚れ防止法。
- (3) アルキルシリケートが 2 種以上のアルキルシリケートの混合物であり、その中の少くとも一種が第 2 アルキル基をもったアルキルシリケートである事を特徴とする特許請求の範囲第 1 項及び第 2 項の表面汚れ防止法。
- (4) 熟可塑性樹脂 100 重量部に対し、炭素数が 2~18 のアルキルシリケートを S1 含有量として 0.1~0.0005 重量部を練り込むこ

とを特徴とする熟可塑性樹脂成形品の表面汚れ防止法。

- (5) アルキルシリケートのアルキル基が第 2 アルキル基であることを特徴とする特許請求の範囲第 4 項の表面汚れ防止法。
- (6) アルキルシリケートが 2 種以上のアルキルシリケートの混合物であり、その中の少くとも一種が第 2 アルキル基をもったアルキルシリケートである事を特徴とする、特許請求の範囲第 4 項及び第 5 項の表面汚れ防止法。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は熟可塑性樹脂、熟硬化性樹脂、金属及び無機材料による成形品の表面に生ずる塵埃や油性成分等に起因する汚れ防止に関するものである。

従来の手法

通常、熟可塑性樹脂、熟硬化性樹脂による成形品、金属成形品及び無機物成形品等、いずれの場合も成形品の表面に種々なる汚れが付着し

やすく、その為に成形品の特に外観を著しく困害し、商品価値を低下させる要因となっている。従来この対策として、ブラシや風で吹き飛ばして除去したり、コロナ放電による除去や種々な汚れ防止剤をコーティングする方法が行なわれているが、これ等の手段は一時的なものであり、汚れ防止についての持続性に劣ったり又十分なものではなかった。

固体表面の汚れは塵埃等静電気によって付着するのが大部分である。従って静電気発生抑制剤の開発は、汚れ防止法と密接な関係があった。例えば、特公昭31-65533、特公昭32-5946には四塩化ケイ素と一価の脂肪族アルコールとの反応で得られたコロイド溶液を合成樹脂表面に塗布して静電防止能を付与する方法がある。

また、Polyfile(ポリファイル)1984年8月号(大成社発行)には静電防止のため導電性を付与し、プラスチックの抵抗値を所定値以下に落すという思考が紹介されている。

18の範囲内で単独もしくは、2種以上の混合アルコールが良い。

第1の1価アルコールとは、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、ローブチルアルコール、イソブチルアルコール、ローアミルアルコール、イソアミルアルコール、ローヘキシルアルコール、ローヘプチルアルコール、ローオクチルアルコール、2-エチルヘサシルアルコール、ローノニルアルコール、ローデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ビニルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、アリカルビノール、オレイルアルコール等を云う。

また、第2の1価アルコールとは、イソプロピルアルコール、Sec-ブチルアルコール、2-ペンタノール、メチルイソプロピルカルビノール、メチルビニルカルビノール等を云う。

汚れ防止の効果として、アルキルシリケートのアルキル基が、第1でも第2でも効果がある

これらに共通事項として、汚れ防止すなわち帯電防止にはS1の化合物が効果的であると考えられる。

#### 本願の趣旨

本発明者は、これらの思想の延長としてアルキルシリケートの作用を鋭意研究を重ねた結果、以下に詳述する本発明の方法が実用上極めて優れている事を見出した。

本発明の汚れ防止法としては、熱可塑性樹脂成形品、熱硬化性樹脂成形品、金属成形品及び無機材成形品等の各種成形品の表面にアルキルシリケートを塗布して汚れを防止する表面塗布法と、熱可塑性樹脂に添加し通常使用されるその他の配合剤と共に練り込みによって汚れを防止する練り込み法がある。

本発明によるアルキルシリケートとは炭素数2~18の第1及び第2の1価アルコール4モルに四塩化ケイ素1モルを作用させて得られたものである。

第1及び第2の1価アルコールは炭素数2~

が、驚くべき事に第1より第2アルキル基の方が効果のある事がわかった。

この現象は、アルキルシリケートのアルキル基が第2アルキル基の場合特にブルームしてきたものの加水分解が早いため、成形物表面より加水分解を起こした生成物が汚れと共に脱落(はく離効果)し易くなる。従って第2アルキルシリケートはシリカの静電防止効果とはく離効果が相乗的に作用し、更に汚れ防止効果を發揮すると考えられる。なお、アルキルシリケートの中から1~2種以上を混合して使用した場合、少なくともそのうちの1種が第2アルキル基である事が好ましく、汚れ防止に持続性をもたらせるものである。

#### 表面塗布法

本発明の表面塗布法による汚れ防止の場合は、各種成形品の表面に前述のアルキルシリケートをS1含有量で0.05~0.0005%になる様稀釈用溶剤で調整したアルキルシリケート塗布液を均一に塗布する方法である。

ここで言う成形品とは、フェノール、尿素、メラミン、ポリエスチル、シリコンなどの熱硬化性樹脂成形品、金属成形品、ガラス、セラミック等の無機材成形品及び熱可塑性樹脂成形品を言う。

またここで言う稀釗用溶剤とはメチルアルコール、前述のアルキルシリケートを合成する場合に使用するアルコールと同じアルコール類、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサンノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、メトキシエタノール及びメトキシブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、メチル-ローブロビルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機物類、イソプロパノールアミン、N,N-ジメチルホルムアミド等の窒素化合物類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチ

に塗布する方法であり乾燥は、自然乾燥及び加熱乾燥のどちらでも良い。

S1含有量で0.05%以上含有させたアルキルシリケート塗布液を均一に塗布した場合、塗布乾燥後、シート及び成形品の表面を白濁させ、製品の外観を損い、品質を著しく低下させる。またS1含有量で0.005重量%以下含有させたアルキルシリケート塗布液を均一に塗布した場合は効果が薄く実用的ではない。

S1含有量0.05~0.0005重量%の範囲に溶剤で調整したアルキルシリケート塗布液を均一に塗布した場合、透明性及び成形品そのものの品質を損なう事なく、汚れ防止効果も著しく改善される。

#### 練り込み法

本発明の練り込み法による汚れ防止の場合は、アルキルシリケートを希釗溶剤で希釗する事なく直接練り込む。熱可塑性樹脂100重量部に対し、前述のアルキルシリケートをS1含有量で0.1~0.005重量部になるように添加し、通

ルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、ローヘキサン、ローヘプタン、ローオクタン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、ガソリン、灯油、石油スピリット、石油ナフサ、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、アミルベンゼン等の炭化水素類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブロビル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アクリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類をあげができることができる。

表面塗布法としては、通常実施されているスプレー、浸漬、刷毛塗り等の方法があり、S1含有量で0.05~0.0005重量%になる様にアルキルシリケートを溶剤で調整した塗布液を均一

常使用されるその他の配合剤と共に練り込むものである。

ここで云う熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリブテン、ポリブロビレン、ポリ-3-メチルブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリブロビレン、ポリフッ化ビニリデン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-ブロビレン共重合体、塩化ビニル-ステレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-ステレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化ブロビレン共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニ

ル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルなどの含ハロゲン合成樹脂、ポリステレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ステレンと他の单量体(ブタジエン、アクリロニトリル、無水マレイン酸など)との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、ポリメチルメタクリレートなどのメタクリレート樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等があり、更にイソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴムなどのゴム類やこれらの樹脂のブレンド品を含む。

#### 実施例による説明

評価 1 : ほとんどなし

2 : 若干あり

3 : やや多い

4 : 多い

5 : かなり多い

6 : 著しい

#### 実施例 1 (表面塗布法)

アルキルシリケートの合成はアルコールとしてエチルアルコールを用い、その溶液の調整にはメチルアルコールを希釈溶剤として使った。この塗布液を市販の0.1mmの軟質塩化ビニールシートに、バーコーターで均一に塗布、乾燥し、1年間屋外暴露してその汚れの程度を目視により判定した。

以下に実施例により更に詳しく説明する。

表面塗布法及び入り込み法の全般を通じ、アルキルシリケートの調整は次の手法を採用した。

#### 調整

##### A. アルキルシリケートの合成

各種アルコール4モルに滴下ロートを用いて四塩化ケイ素1モルを徐々に滴下し、窒素雰囲気下常温で2時間、60℃、アスピレーター減圧50mmHg下、3時間、反応し発生した塩酸を完全に除去し各種アルキルシリケートを得た。これらのもののpHは7.0で中性を示した。

##### B. アルキルシリケート塗布液の調整

上記Aで得たアルキルシリケートを希釈用溶剤で希釈し、得られた溶液中のSi含有量をそれぞれ所定値に合わせた。

汚れの評価はJIS A 1410のプラスチック建築材料の屋外暴露試験法を用いて1年間屋外暴露してその汚れの程度を目視により判定した。

汚れは次の評価基準を設けて判定する。

第 1 表

No.	塗布液中の Si含有量(%)	汚 れ							
		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
1	0	2	3	3	4	4	4	5	6
2	0.0001	1	2	2	3	3	3	4	5
3	0.0005	1	1	2	2	2	3	3	4
4	0.01	1	1	1	2	2	2	2	3
5	0.025	1	1	1	2	2	2	2	3
6	0.05	1	1	1	2	2	2	3	3
7	0.06	全面白化(塗布直後より)							

#### 実施例 2 (表面塗布法)

アルキルシリケートの合成には次表にかかる各種アルコールを用いたが、塗布液の調整、軟質塩化ビニールシートへの塗布及び汚れの判定は実施例1に準ずる。

第2表

No.	アルコール種	塗布液中の Si含有量(%)	汚 れ								
			1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月	
8	エチル	0.023	1	1	1	2	2	2	3	3	
9	イソプロピル	0.023	1	1	1	1	1	1	2	2	
10	Sec.ブチル	0.023	1	1	1	1	1	1	2	2	
*11	エチル イソプロピル ラクリル	0.023	1	1	1	1	1	1	2	3	

註) \*エチル:イソプロピル:ラクリル各シリケートは重量比で1:1:1:3.5に混合した。

実施例3(表面塗布法)

実施例1の如く合成したエチルシリケートをメチルアルコールで調整した塗布液を板ガラス表面に均一に塗布し1年間屋外暴露してその汚れの程度を目視にて判定した。

尚テスト法及び汚れの評価は実施例1に準ずる。

第3表

No.	塗布液中の Si含有量(%)	汚 れ								
		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月	
12	0	2	2	5	5	3	4	4	5	
13	0.0001	1	2	2	5	3	3	4	5	
14	0.0005	1	1	2	2	3	3	3	4	
15	0.01	1	1	1	1	2	2	2	3	
16	0.023	1	1	1	1	2	2	2	3	
17	0.05	1	1	1	1	2	2	3	3	
18	0.06	全面白化(塗布直後より)								

実施例4(表面塗布法)

アルキルシリケートの合成には次表にかかげる各種アルコールを用いたが、塗布液の調整、板ガラス表面への塗布及び汚れの判定は実施例1に準ずる。

第4表

No.	アルコール種	塗布液中の Si含有量(%)	汚 れ								
			1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月	
19	エチル	0.023	1	1	1	1	2	2	2	3	
20	イソプロピル	0.023	1	1	1	1	1	1	2	2	
21	Sec.ブチル	0.023	1	1	1	1	1	1	2	2	
*22	エチル イソプロピル ラクリル	0.023	1	1	1	1	1	1	2	3	

註) エチル:イソプロピル:ラクリル各シリケートは重量比で1:1:1:3.5に混合した

る。また、Si含有量(重量部)はエチルシリケート中のSiの量を塗ビ100重量部に対して換算した値である。

## (配合)

塩化ビニル(重合度1300) 100 重量部

可塑剤 DOP 45.0 "

" TCP 7.0 "

エポキシ化大豆油 2.0 "

Ba/Zn系液状安定剤(LTL-501A) 5.0 "

本願のエチルシリケート 所定量(表示)

第5表

No.	Si含有量	汚 れ								
		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月	
23	0	2	2	3	3	4	4	5	6	
24	0.0001	1	2	2	3	3	4	4	5	
25	0.0005	1	1	2	2	3	3	3	4	
26	0.01	1	1	1	2	2	2	3	4	
27	0.023	1	1	1	2	2	2	3	3	
28	0.05	1	1	1	2	2	2	3	3	
29	0.15	全面失透(透明性阻害)								

## 実施例6(練り込み法)

アルキルシリケートの合成には次表にかかげる各種アルコールを用いた。塩化ビニールへの練り込みは実施例5に、汚れの判定は実施例1に準する。

第6表

No.	アルコール種	Si含有量	汚 れ							
			1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月	7ヶ月	12ヶ月
30	エチル	0.025	1	1	1	2	2	2	3	3
31	イソプロピル	0.025	1	1	1	1	1	2	2	2
32	Sec.ブチル	0.025	1	1	1	1	1	2	2	2
*33	エチル イソプロピル ラクリル	0.025	1	1	1	1	1	2	2	3

註) \*エチル: イソプロピル: ラクリル各シリケートは重量比で1:1.17:3.5に混合した。

## 発明の効果

実施例1～6の結果にみられる様にアルキルシリケートを塗布した場合、練り込んだ場合、いずれの場合も本発明によるものは優れた汚れ

防止性を示した。

表面塗布法にあっては実施例1、第1表にみる如く、塗布液中のSi含有量が0.05～0.0005重量%であると表面汚れ防止効果が顕著である。すなわち、Si含有量が0.0005%以下の場合(実験1、2)においては2ヶ月以後の汚れははなはだしく実用的ではない。また、Si含有量が0.05重量%より高い(実験7)と塗布直後より全面白化して、外観を著しく損なう。よって、実用的溶液の濃度はSi含有量として0.05～0.0005重量%が好ましいと言える。

同様の結果は実施例3第3表においてもあてはまる。

また、実施例2、第2表においては第1アルコールをアルキルシリケートの合成に用いた場合と第2アルコールをアルキルシリケートの合成に用いた場合の効果の相違が顕著である。すなわち、エチルアルコールを用いた場合(実験8)と、第2アルコール単独(実験9、10)または混合で用いた場合(実験11)とで汚れ

に相違が顕著にみられる。実験8では4ヶ月後に汚れの指標が2に達するが実験9、10では9ヶ月に至って、はじめて汚れが2に達する。従って、第一アルコールと第二アルコールの効果は実用上無視できない。

また、第二アルコールは他のアルコールと併用しても汚れ防止の効果がある。すなわち、実験11にみると第1アルコールと第2アルコールの併用は、第2アルコールの単独使用時の実績に匹敵する。

練り込み法の場合は、実施例5、第5表にみられる様に塩化ビニールに対するSi含有量が、0.1～0.0005重量部であると表面汚れ防止効果が顕著である。即ちSi含有量が0.0005重量部以下の場合(実験23、24)においては2ヶ月以後の汚れは、はなはだしく実用的ではない。またSi含有量が0.1重量部以上(実験29)だと練り込んだシートが全面失透して透明性を阻害し、しいては成形品の価値を著しく低下させる。よって、実用的なSi含有量は樹脂

1.00重量部に対し0.1～0.0005重量部が好ましいと言える。

また、実施例6、第6表においては第1アルコールをアルキルシリケートの合成に用いた場合と、第2アルコールをアルキルシリケートの合成に用いた場合の効果の相違が顕著である。すなわち、エチルアルコールを用いた場合(実験30)と第2アルコール単独(実験31、32)または混合で用いた場合(実験33)とで汚れに相違が顕著にみられる。

実験30では4ヶ月後に汚れの指標が2に達するが実験31、32では6ヶ月に至ってはじめて汚れが2に達する。従って第1アルコールと第2アルコールの効果は実用上無視できない。

また第2アルコールは他のアルコールと併用しても汚れ防止の効果がある。すなわち実験33にみると、第1アルコールと第2アルコールの併用は第2アルコールの単独使用時の実績と匹敵する。

表面塗布法の場合も練り込み法の場合も第1

アルコールより第2アルコールを使って合成したアルキルシリケートの方が汚れ防止には顕著な効果を示すものである。

特許出願人　日本フロ有機化學株式会社